Beiträge

zur

Kenntnis der Paratoluolsulfinsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt von

Arthur Hälssig

aus Dresden.

Dresden

Druck von Woldemar Ulrich.

1897.

Beiträge

zur

Kenntnis der Paratoluolsulfinsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt von

Arthur Hälssig

aus Dresden.

Dresden

Druck von Woldemar Ulrich.

1897.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. E. von Meyer

in

steter Dankbarkeit

gewidmet.

Im Jahre 1861 entdeckte Dr. Wilhelm Kalle die Benzolsulfinsäure [1]), die er »benzylschweflige Säure« nannte, durch Einwirkung von Zinkaethyl auf das Chlorid der Benzylschwefelsäure (Benzolsulfonchlorid). Er hatte diese beiden Körper in Reaktion gebracht, um in derselben Weise, wie er durch Einwirkung von Zinkaethyl auf das Chlorid der Benzoesäure ein gemischtes Aceton von der Formel $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4\ H_5 \end{matrix}\right\} C_2O_2$ erhalten hatte, ebenso den acetonartigen Körper $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4\ H_5 \end{matrix}\right\} S_2O_4$ zu erhalten, erhielt statt dessen jedoch das Zinksalz der Benzolsulfinsäure nach der Gleichung:

$$2C_6H_5SO_2Cl + (C_2H_5)_2\,Zn = (C_6H_5SO_2)_2\,Zn + 2C_2H_5Cl$$

Derselbe Forscher beschäftigte sich nun weiter mit den verschiedensten Darstellungsmethoden dieser Säure, gelangte aber zu keinem besonders brauchbaren Resultate. Dies gelang erst Robert Otto [2]) und seinen Schülern, welche sich eingehend mit der Darstellung und Konstitution der Benzolsulfinsäure, ihrer Homologen und Derivaten derselben in einer Reihe von Arbeiten beschäftigten. Unter anderem wurde auch das von mir im Verlaufe meiner folgenden Untersuchung oft erhaltene p-Toluoldisulfoxyd durch Erhitzen der p-Toluolsulfinsäure mit Wasser im Einschlussrohre dargestellt; das dementsprechende Benzoldisulfoxyd war bereits von Märker [3]) durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Metabenzylsulfhydrat erhalten und als Oxybenzylsulfür beschrieben worden. In jüngerer Zeit haben besonders E. Fischer [4]) und W. Koenigs [5]) die Einwirkung von salpetriger Säure auf die

---

[1]) Ann. 119,154.

[2]) B. IX. 1585, 1636. X. 2181. XVIII. 2504. XX. 2278. XXIV. 716, 3882. XXVI. 315. Ann. 142,92. 145,317. J. pr. 30,177, 37,208.

[3]) Ann. 136,75. [4])Ann. 190. [5]) B. X. 1531.

Sulfinsäuren, R. Escales[6]) das Verhalten von Benzolsulfinsäure beziehentlich Benzolsulfonchlorid gegen Phenylhydrazin beziehentlich Phenylhydrazinchlorhydrat studiert und beschrieben.

Trotz dieser grossen Anzahl von veröffentlichten Arbeiten über die Sulfinsäuren zeigen sich doch noch manche Lücken in der Erforschung der Reaktionsfähigkeit dieser Säuren, besonders war das Verhalten der p-Toluolsulfinsäure gegen Ammoniak und dessen Abkömmlinge, Amine, Hydrazine, Hydroxylamine, Oxime und Aldoxime noch nicht bekannt. Ich unternahm daher auf Anregung des Herrn Professor Dr. E. von Meyer die folgenden Untersuchungen in dieser Richtung.

Einwirkung von Ammoniak und aromatischen Aminen auf p-Toluolsulfinsäure.

A. Einwirkung von Ammoniak auf p-Toluolsulfinsäure.

Leitet man in eine Lösung von p-Toluolsulfinsäure in absolutem Alkohol oder Äther trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung ein, so fällt ein weisses Reaktionsprodukt aus, welches sich aus der alkoholischen Lösung noch völlig mit Äther fällen lässt. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol und ist unlöslich in Benzol und Äther. Aus Alkohol krystallisiert es in wasserhellen Nädelchen, welche bei 175° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen. Da der Körper mit Natronlauge Ammoniak abspaltete, so lag die Vermutung nahe, dass das Ammoniumsalz der p-Toluolsulfinsäure entstanden war.

Die Analyse bestätigte dies:

I. 0,2293 gr Substanz lieferten
0,4079 gr CO_2 = 48,49 % C
0,1329 gr H_2O = 6,42 % H

[6]) B. XVIII.893.

II. $0{,}_{1435}$ gr Substanz gaben
$10{,}_{6}$ ccm N bei 23° und 747 mm Druck.
entspricht $8{,}_{13}$ % N

III. $0{,}_{3053}$ gr Substanz gaben
$0{,}_{3945}$ gr $(NH_4)_2$ Pt Cl_6 entspricht $8{,}_{18}$ % N

Berechnet für $C_6H_4 . CH_3 . SO_2H . NH_3$

C =	$48{,}_{60}$	gefunden	$48{,}_{49}$
H =	$6{,}_{36}$		$6{,}_{42}$
N =	$8{,}_{09}$	—	$8{,}_{13}$ $8{,}_{18}$

Löst man dagegen p-Toluolsulfinsäure in heissem, trocknen Benzol, worin dieselbe entgegen der allgemeinen Angabe ziemlich schwer löslich ist und leitet Ammoniakgas bis zur Sättigung ein, so erhält man ebenfalls ein weisses Produkt, dasselbe schmilzt aber noch nicht bei 250°, zeigt jedoch schon bei 180° beginnende Zersetzung unter Braunfärbung. Dieses Resultat war um so auffallender, als auch bei dem ersten Versuche möglichst mit Ausschluss von Feuchtigkeit gearbeitet worden war. Die erhaltene Substanz ist leicht in Wasser löslich, schwerer in heissem, absoluten Alkohol, fast unlöslich dagegen in Benzol und Äther und entwickelt beim Behandeln mit Natronlauge Ammoniak. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

I. $0{,}_{3286}$ gr Substanz gaben
$0{,}_{5428}$ gr $CO_2 = 45{,}_{05}$ % C
$0{,}_{1751}$ gr $H_2O = 5{,}_{92}$ % H

II. $0{,}_{2119}$ gr Substanz lieferten
$14{,}_{7}$ ccm N bei 23° und 753 mm Druck = $7{,}_{81}$ % N

Es hatte sich nach diesen Werten also das Ammoniumsalz der p-Toluolsulfonsäure gebildet.

Berechnet für $C_6H_4 . CH_3 . SO_3H . NH_3$

C =	$44{,}_{44}$	gefunden	$45{,}_{05}$
H =	$5{,}_{82}$		$5{,}_{92}$
N =	$7{,}_{40}$		$7{,}_{81}$

Zur Erforschung des Reaktionsvorganges wurde die resultierende Mutterlauge eingedampft. Nach Verdunstung des Benzols hinterblieb ein Körper in rötlich gefärbten, derben

Krystallen. Derselbe löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Benzol, ist in Wasser jedoch fast unlöslich. Aus kleinen Mengen absoluten Alkohols, welcher sich dazu am besten eignet, umkrystallisiert, bildet die Substanz wasserhelle Nadeln und schmilzt bei 76° (unkorr.) unzersetzt.

Die Analyse der längere Zeit im evakuierten Exsikkator getrockneten Substanz, die sich durch qualitative Versuche als stickstofffrei erwiesen hatte, ergab folgendes Resultat:

$0{,}2383$ gr Substanz lieferten
$0{,}5326$ gr $CO_2 = 60{,}95\,\%$ C
$0{,}1068$ gr $H_2O = 5{,}06\,\%$ H

Dieses Analysenergebnis liess schliessen, dass zwei Moleküle p-Toluolsulfinsäure unter beiderseitiger Abgabe eines Wasserstoff- und Sauerstoffatoms zusammengetreten seien. Man muss daher annehmen, dass Ammoniak zuerst reduzierend wirkte, wodurch, wie eben erwähnt, zwei Moleküle p-Toluolsulfinsäure unter beiderseitiger Abgabe eines H und O Atoms und Umlagerung der Gruppe SO.OS zu $SO_2.S$ zu dem von R. Otto*) bereits erhaltenen und »p-Toluoldisulfoxyd« benannten Körper

$$C_6H_4.\,CH_3.\,SO_2.\,S.\,CH_3.\,C_6H_4$$

zusammentraten, wobei Wasser gebildet und ein drittes Molekül p-Toluolsulfinsäure zur Sulfonsäure oxydiert wurde, dieses bildete mit Ammoniak p-toluolsulfonsaures Ammonium. Die Reaktion verläuft also im Sinne der folgenden Gleichung:

$$3\,C_6H_4.\,CH_3.\,SO_2H + NH_3 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_3\\SO_2S\end{matrix}\!>\!\begin{matrix}CH_3\\C_6H_4\end{matrix} + C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_3\\SO_3H.\,NH_3\end{matrix} + H_2O$$

Berechnet für $C_{14}H_{14}S_2O_2$

C	=	$60{,}43$	gefunden $60{,}95$
H	=	$5{,}03$	$5{,}06$

Kocht man das erhaltene p-toluolsulfonsaure Ammonium mit konzentrierter Salzsäure, so scheidet sich die freie p-Toluolsulfonsäure ab, welche durch ihre Krystallform und ihren Schmelzpunkt 92° erkannt wurde.

*) Ann. 145_{12}.

B. Einwirkung von Anilin auf p-Toluolsulfinsäure.

Fügt man zu einer alkoholischen oder ätherischen Lösung von p-Toluolsulfinsäure die äquimolekulare Menge Anilin, so erstarrt die gesamte Flüssigkeitsmenge zu einem Krystallbrei; dieser wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol, dann mit Äther gewaschen. Das erhaltene Produkt löst sich leicht in Wasser mit schwach saurer Reaktion, ebenso ist es leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, unlöslich dagegen in Äther. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet die Substanz feine, verfilzte, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 118° (unkorr.); beim Stehen an der Luft färbt sie sich rasch gelb bis braun, ebenso bei längerem Erwärmen auf 80°; die zur Analyse verwendete Substanzmenge wurde deshalb im Vakuum bei 65° getrocknet.

0,1842 gr Substanz gaben
9,4 ccm N bei 23° und 755 mm Druck
entspricht 5,68 % N
0,2265 gr Substanz gaben
11,8 ccm N bei 24° und 751 mm Druck
entspricht 5,74 % N

Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen lieferten wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz schlecht übereinstimmende Resultate.

Gefunden: Mittelwerte aus je 2 Analysen

C =	62,88	62,86
H =	5,99	5,96

Berechnet für $C_6H_4.CH_3.SO_2H.C_6H_5.NH_2$

		I	II	III	IV
C =	62,65 gefunden	62,88	62,86	—	—
H =	6,00	5,99	5,96	—	—
N =	5,62	—	—	5,68	5,74

Es hatte sich somit, wie auch zu erwarten war, das Anilinsalz der p-Toluolsulfinsäure gebildet. Dasselbe zeigt beim höheren Erhitzen ein eigentümliches Verhalten. Setzt man nach erfolgtem Schmelzen des Salzes das Erwärmen fort, so beginnt die geschmolzene Masse bei 160° zu sieden, und es destilliert

ein Gemisch von Toluol, Anilin und Wasser ab, auch tritt deutlicher Geruch nach schweflicher Säure auf, und die Masse färbt sich prachtvoll dunkelblau. Die Temperatur wurde auf 200° erhalten bis nichts mehr abdestillierte und dann die Masse erkalten gelassen. Man erhält auf diese Weise eine halbfeste Schmiere, die sich in Alkohol mit blauer Farbe löst, in Äther dagegen fast unlöslich ist. Diese blaue Schmiere wurde drei Stunden lang mit Wasser am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten hatte sich aus der schwach blau gefärbten Flüssigkeit eine geringe Menge eines weissen Körpers abgeschieden, derselbe schmolz bei 240° (unkorr.), konnte aber infolge der höchst minimalen Ausbeute nicht analysiert werden; die übrige Schmiere war unverändert geblieben. Da sich auch durch Lösen derselben in Alkohol und Fällen mit Äther, Benzol, Ligroin, Petroläther oder Wasser kein analysierbarer Körper erlangen liess, so wurde versucht, durch Reduktion dieses blauen Produkts einen Einblick in seine Konstitution zu erlangen. Die blaue Schmiere wurde zu diesem Zwecke in Alkohol gelöst und mit Zinkstaub und Salzsäure behandelt; die Flüssigkeit geriet in lebhaftes Sieden, und es entwich Schwefelwasserstoff. Beim Absaugen der schwach gelb gefärbten Reduktionsflüssigkeit von dem vorhandenen Zinkschlamme färbte sich dieselbe intensiv grün und verharzte vollständig. Der Versuch wurde deshalb abgebrochen.

C. Einwirkung von o- und p-Toluidin auf p-Toluolsulfinsäure.

In derselben Weise wie das Anilinsalz wurden auch die Toluidinsalze erhalten.

p-Toluolsulfinsaures o-Toluidin bildet aus Alkohol umkrystallisiert schöne, wasserhelle Nadeln vom Schmelzpunkt 124° (unkorr.). Es löst sich leicht in Wasser, heissem Alkohol und Benzol, ist dagegen unlösslich in Äther. Beim stärkeren Erhitzen giebt es in ähnlicher Weise wie das Anilinsalz eine blauviolette Schmiere. Eine vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab:

$0{,}_{2800}$ gr Substanz lieferten
$13{,}_{5}$ ccm N bei 24° und 754 mm Druck
entspricht $5{,}_{33}$ % N

Berechnet für $C_{14}H_{17}SO_2N$
N = $5{,}_{32}$ gefunden $5{,}_{33}$

Das p-toluolsulfinsaure p-Toluidin krystallisiert aus Alkohol in verfilzten, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 140° (unkorr.) und zeigt ein gleiches Löslichkeitsverhalten wie die o-Verbindung. Beim stärkeren Erhitzen giebt es eine prachtvoll rotviolette Schmiere.

$0{,}_{1513}$ gr Substanz gaben
$0{,}_{3548}$ gr CO_2 = $63{,}_{95}$ % C
$0{,}_{0869}$ gr H_2O = $6{,}_{38}$ % H
$0{,}_{2369}$ gr Substanz lieferten
$11{,}_{8}$ ccm N bei 23° und 750 mm Druck
entspricht $5{,}_{50}$ % N

Berechnet:

C =	$63{,}_{88}$	gefunden $63{,}_{95}$
H =	$6{,}_{46}$	$6{,}_{38}$
N =	$5{,}_{32}$	— $5{,}_{50}$

D. Einwirkung von m-Xylidin auf p-Toluolsulfinsäure.

Das p-toluolsulfinsaure m-Xylidin wurde auf dieselbe Weise wie die Toluidinsalze erhalten. Es krystallisiert aus Alkohol in weissen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkte $129{,}_{5}$° (unkorr.). Es zeigt dasselbe Löslichkeitsverhalten wie die Toluidinsalze und liefert beim stärkeren Erhitzen eine braune Schmiere.

$0{,}_{1775}$ gr Substanz lieferten
$8{,}_{4}$ ccm N bei 24° und 757 mm Druck
entspricht $5{,}_{26}$ % N

Berechnet für $C_{15}H_{19}SO_2N$
N = $5{,}_{06}$ gefunden $5{,}_{26}$

II. Einwirkung von Hydrazinen auf p-Toluolsulfinsäure.

A. Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Toluolsulfinsäure.

Versetzt man eine alkoholische oder ätherische Lösung von p-Toluolsulfinsäure mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin, so erhält man unter starker Wärmeentwickelung einen dicken Brei von asbestartig verfilzten Krystallen. Derselbe wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde aus grossen Mengen siedenden Alkohols, worin es noch am besten löslich ist, umkrystallisiert und bildet so äusserst feine, lange, asbestartig verfilzte Nadeln von weisser Farbe. Diese Substanz schmilzt bei 159—60° (unkorr.) unter Zersetzung; sie ist unlöslich in Benzol und Äther; schwer löslich in heissem Wasser, Eisessig und siedendem Alkohol; löst sich jedoch leicht in Wasser nach Zusatz weniger Tropfen Alkali. Die Analyse des bei 120° getrockneten Körpers lieferte folgende Resultate:

I. 0,1332 gr Substanz gaben
0,2892 gr CO_2 = 59,21 % C
0,0722 gr H_2O = 6,02 % H
II. 0,1530 gr Substanz gaben
0,3303 gr CO_2 = 58,87 % C
0,0828 gr H_2O = 6,01 % H
III. 0,1048 gr Substanz lieferten
10,1 ccm N bei 24° und 756 mm Druck
entspricht 10,68 % N
IV. 0,1223 gr Substanz gaben
0,1096 gr $BaSO_4$ = 12,32 % S

Berechnet für $C_6H_4{<}^{CH_3}_{SO_2H}$. NH_2. NH. C_6H_5

		I	II	III	IV
C = 59,09 %	gefunden	59,21	58,87	—	
H = 6,06 %		6,02	6,01	—	—
N = 10,61 %		—	—	10,68	—
S 12,12 %			—	—	12,32

Es zeigte sich somit, dass trotz der grossen Reaktionsfähigkeit von Phenylhydrazin nur eine Satzbildung eingetreten war.

B. Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Toluolsulfonchlorid.

Anknüpfend an E. Fischers*) Untersuchung über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzolsulfonchlorid wurde 1 Molekül p-Toluolsulfonchlorid in alkoholischer Lösung mit zwei Molekülen Phenylhydrazin versetzt. Es resultierte auf diese Weise ein Reaktionsprodukt in Gestalt schöner, weisser Nadeln, welche aus Alkohol zwei Mal umkrystallisiert den Schmelzpunkt 155° (unkorr.) unter Zersetzung zeigten. Der erhaltene Körper ist relativ leicht löslich in heissem Alkohol, un löslich in Wasser, Benzol und Äther. Er färbt sich schon beim Stehen im Exsikkator, wie auch im geschlossenen Präparatengläschen unter teilweiser Zersetzung braun.

I. 0,1775 gr Substanz gaben
0,3893 gr CO_2 = 59,10 % C
0,0853 gr H_2O = 5,34 % H

II. 0,2093 gr Substanz gaben
0,1592 gr CO_2 = 59,80 % C
0,1044 gr H_2O = 5,54 % H

III. 0,3523 gr Substanz lieferten
34,2 ccm N bei 25° und 760 mm Druck
entspricht 10,77 % N

IV. 0,1050 gr Substanz lieferten
10,2 ccm N bei 21° und 750 mm Druck.
entspricht 10,84 % N

Die Reaktion ist demnach wie zu erwarten im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\SO_2Cl\end{matrix} + 2C_6H_5NH.NH_2 = C_6H_5NH.NH_2.HCl + C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\SO_2.NH.NH.C_6H_5\end{matrix}$$

Berechnet für $C_{13}H_{14}SO_2N_2$		I	II	III	IV
C = 59,50 %	gefunden	59,10	59,80	—	—
H = 5,35 %		5,34	5,54	—	—
N = 10,68 %		—	—	10,77	10,84

*) Ann. 190.

Sehr schwer ist der Körper von dem bei der Reaktion gebildeten Phenylhydrazinchlorhydrat zu trennen, letzteres liess sich nur durch vielfaches Auswaschen mit heissem Wasser entfernen. Dieses neue Produkt möge analog dem von E. Fischer gefundenen Phenylbenzolsulfazid den Namen »Phenyl-p-toluolsulfazid« erhalten. Auf die Zersetzungsverhältnisse desselben werde ich im folgenden Versuche näher eingehen.

C. Einwirkung von Phenylhydrazinchlorhydrat auf p-Toluolsulfinsäure.

R. Escales[1]) berichtet über einen Körper, den er durch Einwirkung von Phenylhydrazinchlorhydrat auf Benzolsulfinsäure erhalten hatte. Derselbe erwies sich identisch mit einem von E. Fischer[2]) und W. Koenigs[3]) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzolsulfonchlorid erhaltenen und Phenylbenzolsulfazid benannten Körper. Angeregt durch den Gedanken, dass ich auf diese Weise ebenfalls zu dem von mir durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Toluolsulfonchlorid erhaltenen Phenyl-p-toluolsulfazid gelangen könnte, wurden die wässrigen Lösungen von 16,5 gr p-Toluolsulfinsäure und 5 gr Phenylhydrazinchlorhydrat unter Zusatz von etwas Salzsäure auf dem Wasserbade längere Zeit digeriert. Die Flüssigkeit schied nach längerem Erwärmen einen Körper in weissen Kryställchen aus; sie wurde nun erkalten gelassen, wobei die Krystallmenge noch etwas zunahm. Das abgesaugte Produkt zeigte keinen konstanten Schmelzpunkt (60—80 °), es wurde deshalb mit Äther mehrfach gewaschen, wobei der grösste Teil des Rohprodukts in Lösung ging. Der zurückbleibende Teil wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert und zeigte gleiche Krystallform, gleichen Schmelzpunkt und gleiches Löslichkeitsverhalten wie das eben beschriebene Phenyl-p-toluolsulfazid. Durch die Analyse erwiesen sich beide Körper als identisch.

0,1331 gr Substanz gaben
0,2911 gr CO_2 = 59,65 % C
0,0659 gr H_2O = 5,50 % H

[1]) B. XVIII. 893. [2]) Ann. 190. [3]) B. X. 1531.

0,2307 gr Substanz lieferten
21,8 ccm N bei 20° und 756 mm Druck
entspricht 10,69 % N

Berechnet für $C_{13}H_{14}SO_2N_2$

C =	59,50 %	gefunden 59,65 %
H =	5,35 %	5,50 %
N =	10,68 %	10,69 %

Es war also auch auf die ebenbeschriebene Weise Phenyl-p-toluolsulfazid erhalten worden.

Der in Äther lösliche Teil des ursprünglichen Reaktionsprodukts hinterblieb nach Verdampfung des ersteren in wasserhellen, säulenförmigen Krystallen und wurde an dieser Krystallform, wie auch an Schmelzpunkt 76° (unkorr.) und seinen Löslichkeitsverhältnissen als p-Toluoldisulfoxyd erkannt. Die Reaktion verläuft demnach nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_3\\SO_2H\end{matrix} + C_6H_5NH.\,NH_2.\,HCl = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_3CH_3\\SO_2S\end{matrix}\!>\!C_6H_4$$
$$+\,C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_3\\SO_2NH.\,NH.\,C_6H_5\end{matrix} + HCl + 2H_2O$$

Erwärmt man Phenyl-p-toluolsulfazid mit verdünnter Natronlauge, so entwickelt sich lebhaft Stickstoff, und man kann deutlich die Bildung von Benzol am Geruche und den sich abscheidenden Öltröpfchen wahrnehmen. Analog der von Escales aufgestellten Gleichung zerfällt das Phenyl-p-toluolsulfazid mit Natronlauge in Benzol, Stickstoff, p-toluolsulfinsaures Natrium und Wasser nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_3\\SO_2NH.\,NH.\,C_6H_5\end{matrix} + NaOH = C_6H_6 + N_2 + H_2O$$
$$+\,C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_3\\SO_2Na\end{matrix}$$

Diese Zerlegung ist als Verseifung aufzufassen, bei der sich neben $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_3\\SO_2Na\end{matrix}$ das hypothetische $C_6H_5NH.N\!<\!\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$ bildet, welches sogleich wieder in C_6H_6, N_2 und H_2O zerfällt.

Ausserdem trat bei dem Erwärmen mit Natronlauge rote Färbung und Abscheidung roter Krystalle auf, die von gebildeten

Azokörpern herzurühren scheint. Die roten Kryställchen schmolzen bei 65°, was auf Azobenzol Schmp. 68° hindeuten würde. Leider liess sich bei der äusserst geringen Menge keine Analyse ermöglichen.

D. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf p-Toluolsulfinsäure.

Fügt man zu einer wässrigen Lösung von p-Toluolsulfinsäure eine ebensolche von Hydrazinhydrat bis die Lösung alkalisch reagiert, so tritt Erwärmung ein. Nach eintägigem Stehen hatte sich aus der Lösung eine äusserst geringe Menge weisser, nadelförmiger Krystalle ausgeschieden, welche den Schmelzpunkt 46° (unkorr.) zeigten, aber zur Analyse nicht hinreichten. Es lag höchst wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt der p-Toluolsulfinsäure vor; seine wässrige Lösung, mit Salzsäure gekocht und mit Ammoniak übersättigt, reduzierte Silberlösung nicht. Nach diesem wurde die Mutterlauge eingedampft, wobei der abziehende Wasserdampf stark nach Ammoniak roch. Zuletzt hinterblieb ein dickliches Öl, welches nach längerem Stehen zu einem Krystallsyrup erstarrte, dieser wurde scharf abgesaugt und zur Entfernung der noch anhaftenden Schmiere abgepresst. Man erhält so ein weisses Produkt, welches sich leicht in Wasser und Alkohol löst, weniger leicht ist es in Benzol und Äther löslich. Aus ganz wenig Alkohol umkrystallisiert, bildet es weisse perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 107° (unkorr.) unter gleichzeitiger Zersetzung zu schmelzen beginnen und bei 140° fast völlig zersetzt sind. Versetzt man die wässrige Lösung dieses Körpers mit Salzsäure, so scheidet sich p-Toluolsulfinsäure ab, welche durch ihren Schmelzpunkt 85° (unkorr.) und ihre Krystallform identifiziert wurde; die Lösung reduzierte nach dem Übersättigen mit Ammoniak Silberlösung. Infolge der äusserst geringen Ausbeute konnte nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt werden, diese ergab:

0,2142 gr Substanz lieferten
28,4 ccm N bei 23° und 755 mm Druck
entspricht 14,76 % N

Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\SO_2H.\ H_2N.\ NH_2\end{matrix}$

$N = 14{,}_{89}\ \%$ gefunden $14{,}_{76}\ \%$

Es war demnach nur eine Salzbildung eingetreten. Die Substanz konnte schwierig trocken erhalten werden, da sie sich schon beim längeren Erwärmen auf 70° zersetzte.

E. Einwirkung von Hydrazinchlorhydrat auf p-Toluolsulfinsäure.

Auf dieselbe Weise, wie ich zu dem Phenyl-p-toluolsulfazid gelangt war, versuchte ich nun den Körper

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\SO_2HN.\ NH_2\end{matrix}$$

darzustellen. Eine wässrige Lösung von Hydrazinchlorhydrat wurde mit einem Überschusse an p-Toluolsulfinsäure, am besten hatte sich das Verhältnis von 1 Molekül Hydrazinchlorhydrat zu 3 Moleküle p-Toluolsulfinsäure erwiesen, bei Gegenwart von etwas Salzsäure zum Sieden erhitzt und dann längere Zeit auf dem Wasserbade digeriert. Es schied sich im Verlaufe dieser Operation ein Öl am Boden des Gefässes ab, und die Flüssigkeit begann sich zu trüben. Dieselbe wurde nun erkalten gelassen; hierbei schied sich ein Produkt in verfilzten, watteartigen Aggregaten ab und das Öl erstarrte zu einem festen Krystallkuchen. Das erstgenannte Produkt wurde abgesaugt und zur Entfernung noch vorhandener p-Toluolsulfinsäure und etwa gebildeten p-Toluoldisulfoxyds mit Alkohol und dann mit Äther mehrfach gewaschen. Der obenerwähnte Krystallkuchen erwies sich nach Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften als p-Toluoldisulfoxyd.

Das andere watteartig krystallisierte Produkt zeigte dagegen völlig abweichende Eigenschaften; es ist verhältnismässig leicht löslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, bildet es schöne, wasserhelle Nadeln und schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 180,5° (unkorr.) unter lebhafter Zersetzung. Die wässrige Lösung der Substanz reagiert schwach sauer und reduziert ammonikalische Silberlösung schon

bei gewöhnlicher Temperatur sofort. Das Produkt löst sich in Natronlauge ziemlich leicht und zeigt grosse Beständigkeit. Mit Natronlauge längere Zeit gekocht, wird dasselbe nicht zersetzt, sondern fällt auf Zusatz von Salzsäure unverändert wieder aus. Dies Verhalten wässriger Natronlauge gegenüber ist bemerkenswert, da sich, wie im Folgenden berichtet werden wird, Natriumalkoholatlösung anders verhält. Mit konzentrierter Salzsäure längere Zeit gekocht, blieb die Substanz unverändert, selbst ein Erhitzen mit derselben im Rohre auf 150° führte keine Zersetzung herbei. Rote, rauchende Salpetersäure greift dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, selbst in der Hitze tritt nur langsame Zersetzung ein. Zum Zwecke der Schwefelbestimmung musste das Einschlussrohr zwei Tage lang auf 300° erhitzt werden, um eine völlige Oxydation der Substanz herbeizuführen. Kürzeres und weniger hohes Erhitzen lieferte gänzlich falsche Resultate an Schwefelgehalt. Die Analysen lieferten folgende Werte:

I. 0,1462 gr Substanz gaben
9,8 ccm N bei 14° und 768 mm Druck
entspricht 7,94 % N

II. 0,3677 gr Substanz lieferten
25 ccm N bei 14° und 757 mm Druck
entspricht 7,93 % N

III. 0,1858 gr Substanz gaben
0,3172 gr CO_2 = 47,06 % C
0,0908 gr H_2O = 5,48 % H

IV. 0,1830 gr Substanz gaben
0,3207 gr CO_2 = 47,79 % C
0,0811 gr H_2O = 4,92 % H

V. 0,2299 gr Substanz gaben
0,4009 gr CO_2 = 47,55 % C
0,1012 gr H_2O = 4,89 % H

VI. 0,3812 gr Substanz lieferten
0,5038 gr $BaSO_4$ = 18,15 % S

Zur Aufklärung der Konstitution des Körpers wurde versucht das Natriumsalz desselben darzustellen; eine grössere Menge wurde deshalb in heissem absoluten Alkohol gelöst und mit frisch bereiteter Natriumalkoholatlösung versetzt. Die Flüssigkeit trübte sich nach einiger Zeit und schied eine Natriumverbindung in perlmutterglänzenden Schüppchen ab, welche noch nicht bei 300° schmolz. Eine Natriumbestimmung lieferte folgendes Resultat:

$0{,}1595$ gr Substanz gaben
$0{,}0598$ gr Na_2SO_4 = $12{,}15$ % Na

Durch qualitative Versuche erwies sich das Salz als stickstofffrei, es war also eine Spaltung des ursprünglichen Produkts eingetreten, und das erhaltene Natriumsalz war p-toluolsulfonsaures Natrium.

Berechnet für $C_6H_4.CH_3.SO_3Na$
Na = $11{,}85$ % gefunden $12{,}15$ %

Hierauf wurde versucht die Acetylverbindung des neuen Körpers darzustellen, jedoch blieb ein Behandeln desselben mit Acetanhydrid ohne Erfolg. Eine in alkalisch-wässriger Lösung versuchte Benzoylierung lieferte nach längerem Schütteln der Flüssigkeit ein Produkt, welches in Wasser, Äther und Benzol unlöslich, in absolutem Alkohol schwer löslich ist. Aus letzterem umkrystallisiert bildet es feine, weisse Nädelchen und schmilzt langsam erhitzt bei 209,5° unter lebhafter Zersetzung.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

$0{,}1163$ gr Substanz lieferten
$6{,}8$ ccm N bei 11° und 749 mm Druck
entspricht $6{,}85$ % N

Eine Molekulargewichtsbestimmung der ursprünglichen Substanz liess sich nicht ermöglichen, da letztere in den dabei gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich war, aus Phenol jedoch vor dem Erstarren desselben auskrystallisierte.

Aus den Analysenwerten berechnet sich als empirische Formel die folgende: $C_{14}H_{18}S_2N_2O_5$, dieselbe verlangt folgende Werte:

			I	II	III	IV	V
C =	46,93 %	gefunden	47,06	47,79	47,55	—	—
H =	5,03 %		5,48	4,92	4,89	—	—
N =	7,82 %		—	—	—	7,94	7,93
S =	17,88 %		18,15	—	—	—	—

Weder aus der erhaltenen Benzoylverbindung, noch aus der durch Natriumalkoholat entstandenen Spaltung lassen sich bestimmte Schlüsse auf die Konstitution der Substanz ziehen. Denkt man an die Bildung von Phenyl-p-toluolsulfazid aus Phenylhydrazinchlorhydrat und p-Toluolsulfinsäure, so wurde dabei durch den bei der Bildung von p-Toluoldisulfoxyd gewissermassen frei gewordenen Sauerstoff das H Atom der SO_2H Gruppe mit einem H Atome des Phenylhydrazins unter Bildung eines Wassermoleküls wegoxydiert. Es lässt sich daher annehmen, dass die Bildung des oben beschriebenen Körpers in analoger Weise verlaufen ist. Man kann denselben dann auffassen als einen Abkömmling des Hydrazinhydrats:

$$NH_2.\ \overset{V}{NH_3}\ \text{beziehentlich}\ O\!<\!\begin{matrix} NH_3 \\ | \\ NH_3 \end{matrix}$$
$$\quad\ \ |$$
$$\quad\ \ OH$$

Nimmt man an, dass der Körper symmetrische Konstitution habe, was man bei der grossen Beständigkeit desselben als höchst wahrscheinlich voraussetzen darf, so liesse sich folgende Strukturformel als die wahrscheinliche aufstellen:

$$O\!<\!\begin{matrix} \overset{V}{HNHO_2S.\ C_6H_4.\ CH_3} \\ | \\ \underset{V}{HNHO_2S.\ C_6H_4.\ CH_3} \end{matrix}$$

Gegen dieselbe lässt sich jedoch einwenden, dass das Diamid trotz seines symmetrischen Baues sich bis jetzt wie eine einsäurige Base verhält. Zieht man diesen Grund in Betracht, so müsste man das erhaltene Produkt nach folgender Formel konstituiert annehmen:

$$\overset{V}{N}H_3.\ OH$$
$$\overset{|}{N}<\begin{matrix}O_2S.\ C_6H_4.\ CH_3\\ O_2S.\ C_6H_4.\ CH_3\end{matrix}$$

Merkwürdig wäre nur dann die Bildung von p-toluolsulfonsaurem Natrium bei der Behandlung mit Natriumalkoholat und die Bildung eines Benzoylderivats, welches nach dem erhaltenen Stickstoffwert offenbar 1 Molekül H_2O weniger im Molekül enthält als das Ausgangsmaterial.

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2S_2O_5$

$N = 6{,}30\ \%$ gefunden $6{,}85\ \%$

Es lässt sich nach den so gewonnenen Resultaten eine Konstitutionsformel für vorliegenden Körper nicht mit Bestimmtheit angeben. Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf p-Toluolsulfonchlorid lässt sich der ebenbeschriebene Körper nicht darstellen, es bildete sich vielmehr dabei ein stark nach Merkaptan riechendes Gas, aber kein festes Produkt.

F. Einwirkung von asymmetrischem Methyl-Phenylhydrazin auf p-Toluolsulfinsäure.

Von Wichtigkeit war es nun, festzustellen, ob sekundäre Hydrazine in derselben Weise reagieren würden wie primäre. Zu diesem Zwecke wurde zu einer alkoholischen Lösung von p-Toluolsulfinsäure die äquimolekulare Menge unsymmetrisches Methyl-Phenylhydrazin gegeben; es schied sich hierbei unter Erwärmung ein Produkt in seideglänzenden, verfilzten Nädelchen ab. Dasselbe löst sich verhältnismässig leicht in Wasser, heissem Alkohol und Benzol, ist dagegen unlöslich in Äther und Ligroin. Aus Alkohol zweimal umkrystallisiert, schmolz es bei 126° (unkorr.) unter Zersetzung. Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgenden Wert:

$0{,}1450$ gr Substanz gaben
$12{,}8$ ccm N bei 15° und 746 mm Druck
entspricht $10{,}09\ \%$ N

Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\ SO_2H.\ H_2N—N<\begin{matrix}CH_3\\ C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}$

N = 10,07 % gefunden 10,09 %

Es war also, wie auch anzunehmen, nur eine Salzbildung eingetreten.

Eine grössere Probe dieses Salzes wurde in heissem Wasser gelöst und mit etwas Salzsäure versetzt; hierauf wurde diese Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade digeriert. Die Flüssigkeit trübte sich hierbei und schied ein Öl am Boden des Gefässes ab, welches beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrte. Dieses Produkt ist im Wasser und Benzol unlöslich, wenig löslich in Äther, löst sich dagegen ziemlich leicht in heissem Alkohol. Aus diesem umkrystallisiert, schmolz es bei 132° (unkorr.) unter Zersetzung. Mit Natronlauge gekocht, zersetzte sich das Produkt unter schwacher Gasentwickelung und Bildung von rotgefärbten Produkten, wahrscheinlich wie bei der Zersetzung des Phenyl-p-toluolsulfazids Azokörper, welche aber zufolge ihrer minimalen Menge nicht untersucht werden konnten. Bemerkenswert ist noch, dass der Körper äusserst schwer von Spuren des p-Toluoldisulfoxyds, welches bei der Reaktion ebenfalls gebildet wird, zu befreien ist. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,1495 gr Substanz gab
13,8 ccm N bei 13° und 761 mm Druck
entsprechend 10,87 % N

0,1091 gr Substanz lieferten
0,2497 gr CO_2 = 62,42 % C
0,0592 gr H_2O = 6,03 % H

Diese Analysenwerte stimmen für ein dem Phenyl-p-toluolsulfazid analog konstituiertes Methyl-Phenyl-p-toluolsulfazid nicht, indem die Theorie dann folgende Werte erfordern würde

C =	60,87 %	gefunden 62,42 %
H =	5,80 %	6,03 %
N =	10,14 %	10,87 %

Am besten stimmen noch die Resultate mit der Annahme, dass zwei Moleküle des p-toluolsulfinsauren Methyl-Phenylhydrazins unter Wasseraustritt in Verbindung treten. Für

diese Verbindung von der empirischen Formel $C_{28}H_{34}S_2O_3N_4$ berechnen sich folgende Werte:

C =	62,45 %	gefunden 62,42 %
H =	6,32 %	6,03 %
N =	10,41 %	10,87 %

Aus Mangel an Material musste von einer weiteren Untersuchung dieses Produktes abgesehen werden.

Es wurde nun weiter versucht, das Methyl-Phenyl-p-toluolsulfazid durch Einwirkung von p-Toluolsulfonchlorid auf Methyl-Phenylhydrazin darzustellen. Hierbei resultierte jedoch eine Schmiere, aus welcher sich ein festes Produkt nicht isolieren liess. Sekundäre Hydrazine zeigen also ein anderes Verhalten gegen p-Toluolsulfinsäure als primäre.

III. Einwirkung von Hydroxylamin und dessen Abkömmlingen auf p-Toluolsulfinsäure.

A. Einwirkung von Hydroxylamin auf p-Toluolsulfinsäure.

Bringt man in wässriger Lösung äquimolekulare Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und p-Toluolsulfinsäure zusammen und neutralisiert hierauf mit kohlensaurem Natron, so erhält man kein Reaktionsprodukt; verfährt man aber in der Weise, dass man eine wässrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit der berechneten Menge Soda neutralisiert und dadurch eine Lösung des freien Hydroxylamins darstellt, so erhält man nach dem Versetzen derselben mit der äquimolekularen Menge p-Toluolsulfinsäure und erfolgtem Eindampfen auf dem Wasserbade ein Produkt, welches aus Wasser in weissen, seideglänzenden Blättchen krystallisiert; diese schmelzen bei 137° (unkorr.) unzersetzt. Aus der ursprünglichen Reaktionslösung lässt sich der ebenerwähnte Körper mit Salzsäure nicht fällen, man erhält dann vielmehr die p-Toluolsulfinsäure unverändert zurück. Man muss mithin annehmen,

dass sich in der Lösung zuerst das p-toluolsulfinsaure Salz des Hydroxylamins bildet, welches auf Zusatz von Salzsäure wieder in seine Komponenten zerfällt. Die ebenbeschriebene Substanz wird durch kochende Salzsäure nicht zersetzt, Natronlauge zerlegt sie unter Entwickelung von Ammoniak.

Die vorgenommene Analyse ergab:

0,2177 gr Substanz lieferten
0,3932 gr CO_2 = 49,26 % C
0,1023 gr H_2O = 5,22 % H
0,3281 gr Substanz gaben
23,2 ccm N bei 9,5° und 766,5 mm Druck
entspricht 8,53 % N

Berechnet für $C_6H_4<^{CH_3}_{SO_2NH_2}$

C =	49,12 %	gefunden	49,26 % C
H =	5,26 %		5,22 % H
N =	8,19 %		8,53 % N

Es hatte sich also p-Toluolsulfonamid gebildet. Die Reaktion dürfte derart verlaufen, dass sich zuerst in der Lösung das p-toluolsulfinsaure Salz des Hydroxylamins bildet, wie durch die Abspaltung der p-Toluolsulfinsäure durch Salzsäure erwiesen wurde, welches beim Eindampfen der Lösung unter Wasseraustritt in p-Toluolsulfonamid übergeht im Sinne folgender Gleichungen:

I. $C_6H_4<^{CH_3}_{SO_2H} + NH_2.OH \quad C_6H_4<^{CH_3}_{SO_2H.NH_2.OH}$

II. $C_6H_4<^{CH_3}_{SO_2H.HO.NH_2} \quad C_6H_4<^{CH_3}_{SO_2NH_2} + H_2O$

B. Einwirkung von β Dibenzylhydroxylamin auf p-Toluolsulfinsäure.

Schmilzt man β Dibenzylhyroxylamin, welches nach dem von Behrend und Leuchs*) angegebenen Verfahren rein vom Schmelzp. 123° erhalten worden war, mit einem Überschuss,

*) Journ. f. pr. Chem. 257,216.

am besten der zweifach molekularen Menge p-Toluolsulfinsäure, und erwärmt die geschmolzene Masse höher, so kommt dieselbe bald durch eigene Reaktionswärme in lebhaftes Sieden, wobei reichliche Mengen Benzaldehyd abdestillieren. Die flüssige Masse wurde erkalten gelassen und bildete dann einen stark nach Benzaldehyd riechenden, zähen Krystallsyrup. Derselbe wurde mit Äther angerührt um den Benzaldehyd, überschüssige p-Toluolsulfinsäure und etwa gebildetes p-Toluoldisulfoxyd zu lösen. Der so erhaltene Krystallbrei wurde abgesaugt und mit Äther mehrfach gewaschen. Es hinterblieb nach dieser Behandlung ein in Blättchen krystallisierendes Produkt, welches den Schmelzpunkt 75—120° zeigte, also jedenfalls aus einem Gemisch mehrerer Körper bestand. Nun wurde versucht, durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Benzol ein reines Produkt zu erhalten, der Schmelzpunkt blieb jedoch nach dreimaligem Umkrystallisieren derselbe, nur konnte eine Substanz nachgewiesen werden, welche sich ziemlich schwer in Benzol löste, jedoch war auch diese durch Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel nicht zu reinigen. Es wurde hierauf ein anderes Verfahren eingeschlagen, die verschiedenen Substanzen von einander zu trennen. Das Rohprodukt wurde nach dem Auswaschen mit Äther in wenig heissem Alkohol, worin dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich ist, gelöst und mit viel Äther ausgefällt. Es resultierte hierbei ein Produkt in kleinen, perlmutterglänzenden, weissen Blättchen, welche nach wiederholter Fällung bei 176° unzersetzt schmolzen. Die Analyse lieferte folgende Werte:

$0{,}1612$ gr Substanz gaben
$7{,}0$ ccm N bei 10° und 758 mm Druck
entsprechend $5{,}17$ % N
$0{,}1978$ gr Substanz lieferten
$0{,}4409$ gr CO_2 = $60{,}79$ % C
$0{,}1103$ gr H_2O = $6{,}19$ % H

Dieser Körper würde als p-toluolsulfinsaures β Benzylhydroxylamin anzusprechen sein.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2H\end{cases}. C_6H_5. CH_2\begin{cases}H\\NOH\end{cases}$

C	=	60,21 %	gefunden 60,79 %
H	=	6,09 %	6,19 %
N	=	5,02 %	5,17 %

Dieser Körper löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in heissem Benzol, ist dagegen unlöslich in Äther, Ligroin, Chloroform, Toluol und zeigt alle Eigenschaften eines Salzes. Nach der Verdunstung der alkoholischen Mutterlauge dieses Salzes hinterblieb ein zweites Produkt, welches sich durch vielfaches Umkrystallisieren aus Wasser, worin das erste Produkt leichter löslich ist, rein vom Schmelzpunkt 156° (unkorr.) erhalten liess. Dasselbe fällt beim Umkrystallisieren als feines Krystallmehl und ist sehr schwierig von Spuren des ersten Produkts zu befreien. Es zeigt sonst ein gleiches Löslichkeitsverhalten wie jenes und ist nur unterschieden durch Krystallform, Schmelzpunkt und eine geringere Löslichkeit in heissem Wasser; ausserdem wird es durch Äther aus alkoholischer Lösung nicht gefällt.

Die Analyse ergab:

0,1957 gr Substanz lieferten
6,9 ccm N bei 10° und 749 mm Druck = 4,14 % N
0,1408 gr Substanz gaben
0,3542 gr CO_2 = 68,61 % C
0,0791 gr H_2O = 6,24 % H

Es war der erhaltene Körper also das p-toluolsulfinsaure Salz des β Dibenzylhydroxylamins.

Berechnet für $C_{21}H_{23}SO_3N$

C	=	68,29 %	gefunden 68,61
H	=	6,23 %	6,24
N	=	3,79 %	4,14

Der zur Wegnahme des Benzaldehyds angewendete Äther hinterliess nach seiner Verdunstung zwei feste Produkte, deren eines sofort an Krystallform und Schmelzpunkt als p-Toluoldisulfoxyd erkannt wurde. Das zweite Produkt krystallisiert

aus Äther in weissen Nadeln oder lässt sich aus der ätherischen Lösung in charakteristisch watteartigen Aggregaten durch Petroläther fällen, es wurde an dieser Krystallisationsform und Schmelzpunkt 81—82° (unkorr.) als Benzylisobenzaldoxim identifiziert, welches schon von Behrend und Leuchs in den Oxydationsprodukten des β Dibenzylhydroxylamins aufgefunden und beschrieben worden war. Das Vorhandensein von Benzaldehyd wurde durch den Geruch und seine charakteristische Natriumbisulfitverbindung festgestellt. Dieses Verhalten der p-Toluolsulfinsäure gegen β Dibenzylhydroxylamin ist äusserst bemerkenswert, da ja auch in diesem Falle, wie in den meisten vorherbeschriebenen und noch zu schildernden Reaktionen, p-Toluolsulfinsäure gleichsam als Oxydationsmittel wirkt.

Den Verlauf der eben geschilderten Reaktion möchte ich in folgender Weise erklären: Es bildet sich jedenfalls zuerst das p-toluolsulfinsaure Salz des β Dibenzylhydroxylamins, wie durch die Anwesenheit desselben in dem Reaktionsprodukte erwiesen wird, nach der Gleichung:

$$(C_7H_7)_2NOH + C_6H_4.CH_3.SO_2H = (C_7H_7)_2NOH.HO_2S.C_6H_4.CH_3$$

Dieses Salz spaltet sich bei weiterem Erhitzen zum grössten Teil wieder und das zurückgebildete β Dibenzylhydroxylamin wirkt reduzierend auf die p-Toluolsulfinsäure unter Bildung des ofterwähnten p-Tuluoldisulfoxyds. Der bei letzter Reaktion frei werdende Sauerstoff oxydiert sofort β Dibenzylhydroxilamin zu β Monobenzylhydroxylamin unter Bildung von Benzaldehyd gemäss der Gleichungen:

I. $$2C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\SO_2H\end{matrix} \quad C_6H_4\begin{matrix}CH_3\ CH_3\\SO_2.S\end{matrix}>C_6H_4 + O + H_2O$$

II. $$\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\C_6H_5CH_2\end{matrix}>NOH + O = C_6H_5CH_2 - \underset{H}{NOH} + C_6H_5CHO$$

Das gebildete β Monobenzylhydroxylamin bildet mit einem weiteren Molekül p-Toluolsulfinsäure p-toluolsulfinsaures β Benzylhydroxylamin

$$C_6H_5.\,CH_2{>}NOH + C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\SO_2H\end{matrix} = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\SO_2H.\,HON{<}\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\end{matrix}$$

Die Rückwärtszersetzung des gebildeten p-toluolsulfinsauren Dibenzylhydroxylamins verläuft jedoch nicht quantitativ, sodass letzteres im Reaktionsprodukt noch aufgefunden werden konnte.

Die Bildung von Benzylisobenzaldoxim ist bei der Oxydation des β Dibenzylhydroxylamins schon von Behrend und Leuchs beobachtet worden und verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5C{<}\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + \begin{matrix}H\\HO\end{matrix}{>}N(C_7H_7) = C_6H_5\underset{\diagdown O \diagup}{CHN}(C_7H_7) + H_2O$$

Lässt man β Dibenzylhydroxylamin und p-Toluolsulfinsäure in alkoholischer Lösung auf einander wirken, so verläuft die Reaktion ebenfalls nach der ebenbeschriebenen Weise. Auch hierbei wurden Benzaldehyd, p-Toluoldisulfoxyd, p-toluolsulfinsaures β Benzylhydroxylamin, p-toluolsulfinsaures β Dibenzylhydroxylamin und Benzylisobenzaldoxim in der alkoholischen Lösung nachgewiesen; es scheint demnach die Temperatur keinen besonderen Einfluss auf den Gang der Reaktion zu haben.

C. Einwirkung von Acetoxim auf p-Toluolsulfinsäure.

Schmilzt man äquimolekulare Mengen Acetoxim und p-Toluolsulfinsäure im Kölbchen auf dem Wasserbade, so fliesst die Masse eine Zeit lang ruhig, fängt dann durch die gebildete Reaktionswärme an zu sieden, wobei reichliche Mengen von Aceton abdestillieren, plötzlich erstarrt der ganze Kölbcheninhalt unter starkem Aufschäumen zu einer festen Krystallmasse. Dieselbe wurde in heissem Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich war, gelöst. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schied sich ein Körper in schönen, weissen Nadeln aus, der sich aus der Mutterlauge noch völlig mit Benzol oder Äther ausfällen liess, derselbe schmolz noch nicht bei 250°, zeigte aber schon bei 180° beginnende Zersetzung und hatte alle Eigenschaften des p-toluolsulfonsaurem Ammoniums.

Die Analyse bestätigte dies:

0,1646 gr Substanz lieferten
0,2689 gr CO_2 = 44,55 % C
0,0854 gr H_2O = 5,76 % H

0,1418 gr Substanz ergaben
9,7 ccm N bei 23° und 749 mm Druck
entspricht 7,55 % N

Berechnet für $C_6H_4.CH_3.SO_3H.NH_3$

C =	44,44 %	gefunden 44,55 %
H =	5,82 %	5,76 %
N =	7,40 %	7,55 %

Die restierende Mutterlauge hinterliess nach Verdampfung des Alkohols ein Produkt, welches durch seinen Schmelzpunkt 137° (unkorr.) und seine charakteristische Krystallform beim Umkrystallisieren aus Wasser als p-Toluolsulfonamid erkannt wurde.

Der Reaktionsvorgang lässt sich folgendermassen erklären: Zuerst bildete sich höchst wahrscheinlich das p-toluolsulfinsaure Salz des Acetoxims, dieses bildete dann unter Wasseraustritt einen Körper von etwa folgender Konstitution

$$C_6H_4\langle^{CH_3}_{SO_2H.HON-C(CH_3)_2} = C_6H_4\langle^{CH_3}_{SO_2N\quad C(CH_3)_2} + H_2O$$

Dieses gebildete Wasser hat nun auf den ebenerwähnten Körper derart eingewirkt, dass einerseits Aceton und p-Toluolsulfonamid entstanden nach der Gleichung:

$$C_6H_4\langle^{CH_3}_{SO_2N=C(CH_3)_2} + H_2O = C_6H_4\langle^{CH_3}_{SO_2NH_2} + (CH_3)_2CO$$

andererseits unter Bildung von Aceton und toluolsulfonsaurem Ammonium nach der Gleichung:

$$C_6H_4\langle^{CH_3}_{SO_2N=C(CH_3)_2} + 2H_2O = C_6H_4\langle^{CH_3}_{SO_2OH.NH_3} + (CH_3)_2CO$$

Nun wurde der Versuch gemacht Acetoxim und p-Toluolsulfinsäure in Lösung zur Reaktion zu bringen. Zu diesem

Zwecke wurden äquimolekulare Mengen Acetoxim und p-Toluolsulfinsäure in Eisessig erhitzt und dann stehen gelassen. Da nach eintägigem Stehen noch keine Veränderung der Lösung wahrgenommen wurde, wurde dieselbe mit Salzsäuregas übersättigt, wobei Erwärmung eintrat, und im verschlossenen Gefässe stehen gelassen. Nach 24 Stunden krystallisierte ein Körper in wasserhellen, säulenförmigen Krystallen aus, welche bei 76° (unkorr.) schmolzen, ausserdem zeigte das Produkt ein gleiches Verhalten wie das oft erwähnte p-Toluoldisulfoxyd. Eine vorgenommene Analyse bestätigte diese Annahme:

$0{,}1654$ gr Substanz lieferten
$0{,}3659$ gr CO_2 = $60{,}33$ % C
$0{,}0735$ gr H_2O = $4{,}94$ % H

Berechnet für $C_{14}H_{14}S_2O_2$

C	=	$60{,}43$ %	gefunden $60{,}33$ %
H	=	$5{,}03$ %	$4{,}94$ %

Das erhaltene Produkt war also p-Toluoldisulfoxyd. Die Mutterlauge wurde eingedampft und ergab einen Krystallsyrup, der auf den Thonteller gestrichen glänzende, weisse Blättchen hinterliess. Dieselben wurden aus heissem Alkohol umkrystallisiert und erwiesen sich identisch mit p-toluolsulfonsaurem Ammonium.

Die Reaktion dürfte demnach derart verlaufen, dass sich durch Einwirkung von Acetoxim auf p-Toluolsulfinsäure der schon erwähnte hypotetische Körper:

bildet, dieser wird durch das gebildete Wasser sofort wieder in Aceton und p-toluolsulfinsaures Ammonium zerlegt. Nebenher entsteht unter dem kondensierenden Einflusse der Salzsäure das oft erwähnte p-Toluoldisulfoxyd.

Der Reaktionsvorgang lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

II. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\SO_2H\end{matrix} + (CH_3)_2 : NOH = C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\SO_2N\end{matrix} = C(CH_3)_2 + H_2O$

III. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\SO_2N\end{matrix} = C(CH_3)_2 + 2H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\SO_2OH.\ NH_3\end{matrix} + (CH_3)_2CO$

Es scheint demnach ein Kondensationsprodukt von p-Toluolsulfinsäure mit Acetoxim nicht existenzfähig zu sein, es zerfällt vielmehr bei seiner Bildung je nach der Darstellung sofort wieder in Aceton, p-toluolsulfonsaures Ammonium und p-Toluolsulfonamid, beziehentlich in erstere beiden allein.

D. Einwirkung von α Benzaldoxim auf p-Toluolsulfinsäure.

Erhitzt man gleiche Moleküle p-Toluolsulfinsäure und α Benzaldoxim auf dem Wasserbade, so kommt die Masse bald durch die gebildete Reaktionswärme ins Sieden, wobei reichliche Mengen Benzaldehyd abdestillieren und erstarrt unter Aufschäumen zu einer festen Masse. Diese wurde in heissem Alkohol gelöst und mit Äther versetzt, worauf ein Produkt in weissen, glänzenden Blättchen ausfiel, welches alle Eigenschaften des p-toluolsulfonsauren Ammoniums zeigte. Die Analyse bestätigte dies:

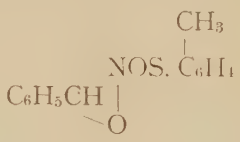
$0{,}1998$ gr Substanz lieferten
$0{,}2953$ gr $CO_2 = 44{,}34\,\%$ C
$0{,}1137$ gr $H_2O = 5{,}69\,\%$ H

Berechnet für $C_6H_4.CH_3.SO_3H.NH_3$
C = $44{,}44\,\%$ gefunden $44{,}34\,\%$
H = $5{,}82\,\%$ $5{,}69\,\%$

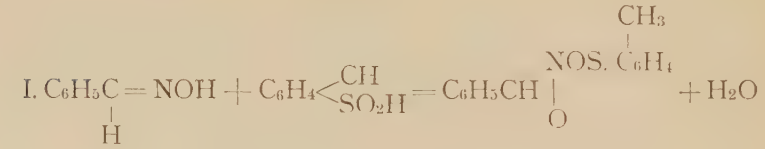
Die Mutterlauge hinterliess nach Verdampfung des Alkohols einen Körper, der durch seine Krystallform und seinen Schmelzpunkt 137° (unkorr.) als p-Toluolsulfonamid identifiziert wurde.

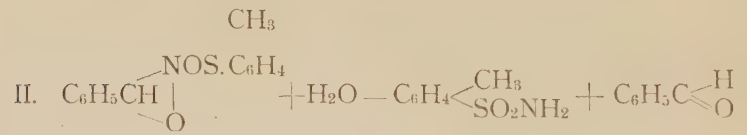
Die Reaktion dürfte hierbei analog der bei der Einwirkung von Acetoxim auf p-Toluolsulfinsäure beschriebenen Weise verlaufen und zwar derart, dass sich hierbei das angewendete α Benzaldoxim in sein isomeres β Benzaldoxim, aus

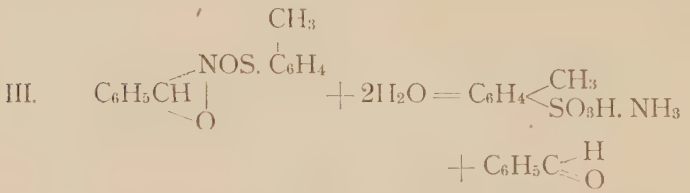
im folgenden Versuche zu erläuternden Gründen, umlagert und mit p-Toluolsulfinsäure unter Wasserabspaltung zu dem hypotetischen, ätherartigen Körper:



zusammentritt, letzterer wird durch das gebildete Wasser sofort wieder in p-toluolsulfonsaures Ammonium und p-Toluolsulfonamid zerlegt. Die Reaktion verläuft demnach im Sinne folgender Gleichungen:







Löst man 2 Moleküle p-Toluolsulfinsäure in wenig siedendem Eisessig und fügt 1 Molekül α Benzaldoxim hinzu, so krystallisiert beim Erkalten der Lösung ein weisser Körper in mikroskopisch kleinen Nadeln in reichlicher Menge aus. Derselbe wurde abgesaugt, hierauf zur Entfernung der anhaftenden Mutterlauge mit Eisessig, zur Entfernung des letzteren mit Alkohol und schliesslich mit Äther mehrfach gewaschen. Dies Verfahren wurde angewendet, da sich das erhaltene Produkt nicht umkrystallisieren lässt. Es ist unlöslich in Alkohol,

Äther, Benzol und den übrigen gebräuchlichen Solventien, und löst sich schwer in heissem Eisessig unter beginnender Zersetzung. Ebensowenig konnte die Substanz mit Wärme getrocknet werden, da sie sich schon beim längeren Erwärmen auf 60° zersetzt. Sie wurde deshalb mehrere Tage hindurch im evakuierten Exsikkator über Kalihydrat und Schwefelsäure getrocknet und zeigte dann den Schmelzpunkt 124° (unkorr.). Die Analysen lieferten folgende Werte:

I. 0,1665 gr Substanz gaben
0,3658 gr CO_2 = 59,92 % C
0,0782 gr H_2O = 5,21 % H

II. 0,1685 gr Substanz gaben
0,3688 gr CO_2 = 59,68 % C
0,0758 gr H_2O = 4,99 % H

III. 0,2189 gr Substanz gaben
0,4773 gr CO_2 = 59,47 % C
0,0981 gr H_2O = 4,98 % H

IV. 0,3237 gr Substanz lieferten
9,2 ccm N bei 25° und 759 mm Druck
entspricht 3,15 % N

V. 0,1643 gr Substanz lieferten
5,4 ccm N bei 21° und 751 mm Druck
entspricht 3,67 % N

VI. 0,1360 gr Substanz lieferten
3,9 ccm N bei 21° und 754 mm Druck
entspricht 3,22 % N

VII. 0,1979 gr Substanz gaben
0,2230 gr $BaSO_4$ entsprechend 15,47 % S

VIII. 0,2927 gr Substanz gaben
0,3356 gr $BaSO_4$ entsprechend 15,74 % S

Das ebenbeschriebene Produkt ist nicht von Spuren von Eisessig zu befreien, eine Probe roch nach monatelangem

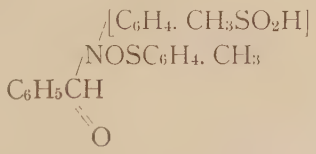
Aufbewahren im geschlossenen Exsikkator noch danach. Da nun mit Rücksicht auf ebengenannten Umstand sich die gefundenen Analysenzahlen nicht gut mit einer entsprechenden Formel in Einklang bringen liessen, wurde versucht, durch Spaltung des Produkts Aufklärung über seine Konstitution zu erlangen. Mit konzentrierter Salzsäure längere Zeit gekocht, zeigte das Produkt trotz schwachen Geruches nach Benzaldehyd fast keine Zersetzung, denn die angewendete Substanzmenge war ungelöst geblieben und schmolz unverändert bei 124° (unkorr.). Verdünnte Schwefelsäure zerlegte den Körper wohl, lieferte aber als Spaltungsprodukte eine unbrauchbare Schmiere. Ein ähnliches Verhalten zeigte alkoholisches Kali, nur trat bei diesem Versuche ein starker Geruch nach Benzaldehyd und Ammoniak auf. Da sich aber zeigte, dass sich die Substanz schon langsam beim Kochen mit Wasser zersetzt, so wurde eine grössere Menge derselben mit wässrigem Natriumkarbonat im Kölbchen mit vorgelegtem Kühler längere Zeit erhitzt, bis etwa die Hälfte des anfänglichen Kölbcheninhaltes überdestilliert war, hierbei war die Substanz völlig in Lösung gegangen. Das Destillat reagierte schwach sauer und bestand aus Wasser, in dem sich Tropfen von Benzaldehyd abgeschieden hatten. Der Inhalt des Kölbchens erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei; dieser wurde abgesaugt und lieferte ein Produkt, welches sich beim Umkrystallisieren aus Wasser durch seine charakteristische Krystallform und den Schmelzpunkt 137° (unkorr.) als p-Toluolsulfonamid erwies. Die Mutterlauge wurde mit wässriger Salzsäure übersättigt, wobei sich ein Produkt in glänzenden, weissen Blättchen abschied, dasselbe erwies sich an Krystallform, Schmelzpunkt 85° und sonstigen Eigenschaften als p-Toluolsulfinsäure.

Man darf demnach annehmen, dass das erhaltene Produkt durch Condensation zweier Moleküle p-Toluolsulfinsäure mit einem Molekül Benzaldoxim unter Austritt eines Wassermoleküls entsteht.

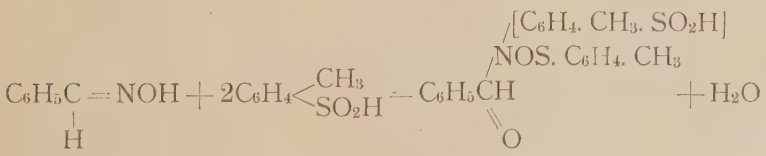
Für einen solchen Körper von der empirischen Formel $C_{21}H_{21}S_2O_4N$ berechnen sich folgende Werte:

		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C = 60,72 %	gefunden	59,92	59,68	59,43	—	—	—	—	—
H = 5,05 %	„	5,21	4,99	4,98	—	—	—	—	—
N = 3,37 %	„	—	—	—	3,15	3,67	3,22	—	—
S = 15,42 %	„	—	—	—	—	—	—	15,47	15,74

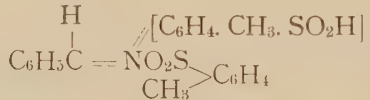
Da nun, wie oben erwähnt, der Körper stets Spuren von Eisessig enthält, und geringe Mengen desselben den Kohlenstoffwert erheblich herabdrücken können ohne auf die übrigen Werte einen grossen Einfluss auszuüben, da ausserdem der Körper sehr schwer verbrennlich ist, so möchte ich mich für die Annahme eines Produkts obiger empirischer Zusammensetzung entscheiden. Zieht man nun in Betracht, dass sich α Benzaldoxim, welches zu dem Versuche verwendet worden war, sehr leicht in das isomere β Benzaldoxim umlagert, dass auserdem ersteres durch Alkylirung des Natriumsalzes Sauerstoffäther, letzteres aber Stickstoffäther liefert, so glaube ich mit Rücksicht auf die erhaltenen Spaltungsprodukte folgende Bildungsweise und Konstitution für den erhaltenen Körper annehmen zu dürfen. Das angewendete α Benzaldoxim lagert sich beim Erhitzen mit Eisessig bei Gegenwart überschüssiger p-Toluolsulfinsäure in β Benzaldoxim um, dieses tritt unter Wasserabspaltung, Anlagerung eines zweiten Moleküls p-Toluolsulfinsäure und molekularer Umlagerung zu einem Körper folgender Konstitution zusammen:



Der Reaktionsvorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

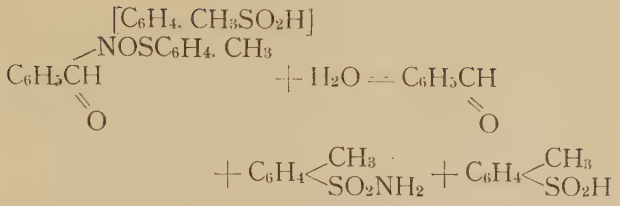


Zur Annahme obiger Konstitution fühle ich mich hauptsächlich durch die erhaltenen Spaltungsprodukte und vor allem durch die leichte Abspaltung des Benzaldehyds, schon teilweise beim Kochen mit Wasser, bewogen. Würde man keine molekulare Umlagerung des Produkts annehmen, so müsste der Stickstoff des Aldoxims aus seinem dreiwertigen Zustand in den fünfwertigen übergehen, was wohl höchst zweifelhaft ist, ausserdem würde sich die leichte Abspaltung von Benzaldehyd weniger leicht erklären lassen. Würde das Produkt aus α Benzaldoxim und p-Toluolsulfinsäure ohne Umlagerung des ersteren entstehen, so wäre für denselben folgende Konstitution anzunehmen:

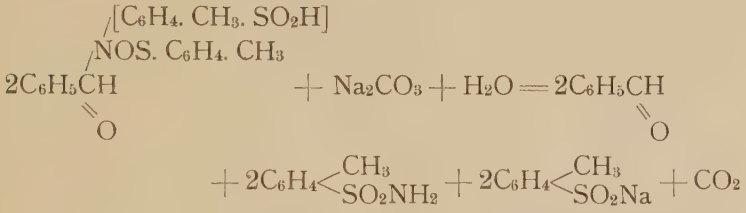


Eine derartige Konstitution halte ich für höchst unwahrscheinlich, da wiederum eine Änderung der Wertigkeit des Aldoximstickstoffs erfolgen müsste, ausserdem würde sich dieser angenommene Körper durch verdünnte Schwefelsäure in p-Toluolsulfinsäure und Benzaldoxim, beziehentlich Benzaldehyd und Hydroxylaminsulfat spalten. Letzteres konnte aber nicht nachgewiesen werden, denn die verdünnte, schwefelsaure Lösung reduzierte Silberlösung nach dem Übersättigen mit Ammoniak selbst beim Kochen nicht, ebensowenig ist nach den bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf p-Toluolsulfinsäure gemachten und daselbst beschriebenen Erfahrungen anzunehmen, dass Hydroxylamin im Momente des Freiwerdens in sauerer Lösung mit p-Toluolsulfinsäure zu p-Toluolsulfonamid zusammengetreten ist.

Ein Körper von der von mir angenommenen Konstitution würde indes eine den erhaltenen Produkten gemässe Spaltung gestatten. Beim Kochen mit Wasser würde dieselbe erfolgen nach der Gleichung:



Dies entspricht den beim Erhitzen der Substanz mit wässrigem Natriumkarbonat erhaltenen Produkten. Die Spaltung vollzieht sich hierbei nach folgender Gleichung:



Aus den erhaltenen Spaltungsprodukten geht indes nicht hervor, ob die Anlagerung des zweiten p-Toluolsulfinsäuremoleküls nur additionell aufzufassen ist. Eine Abspaltung dieses zweiten Moleküls war jedoch nicht ohne Spaltung des gesamten Produkts möglich, ebenso spricht gegen eine additionelle Anlagerung die relativ grosse Beständigkeit des Produkts gegen heisse, konzentrierte Salzsäure.

Schluss.

Durch die vorliegenden Untersuchungen wurden im wesentlichen folgende Thatsachen festgestellt: Mit Ammoniak und aromatischen Aminen, wie auch mit primären und sekundären Hydrazinen giebt p-Toluolsulfinsäure gut krystallisierende, ziemlich beständige Salze, von denen die der aromatischen Amine beim stärkeren Erhitzen blaue bis rotviolette Schmieren von beträchtlicher Färbekraft liefern, deren färbende Substanz sich bisher nicht isolieren liess. Phenylhydrazinchlorhydrat reagiert mit p-Toluolsulfinsäure unter Bildung von Phenyl-p-toluolsulfazid, welches sich durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Toluolsulfonchlorid ebenfalls erhalten lässt; Hydrazinchlorhydrat wirkt in ähnlicher Weise unter Bildung eines eigentümlichen, in seiner Konstitution noch unaufgeklärten Körpers, welcher sich durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf p-Toluolsulfonchlorid jedoch nicht erhalten lässt, letztere Reaktion liefert vielmehr ein stark merkaptanartig riechendes Gas. Hydroxylamin bildet mit p-Toluolsulfinsäure unter Wasserabspaltung p-Toluolsulfonamid, wobei die Bildung von p-toluolsulfinsaurem Hydroxylamin in der Lösung als Zwischenprodukt nachgewiesen wurde. β Dibenzylhydroxylamin wird in eigenartiger Weise oxydiert, wobei der durch die Bildung von p-Toluoldisulfoxyd freiwerdende Sauerstoff die Oxydation ausführt, als Reaktionsprodukte resultieren Benzaldehyd, p-Toluoldisulfoxyd, p-toluolsulfinsaures β Benzylhydroxylamin, p-toluolsulfinsaures β Dibenzylhydroxylamin und Benzylisobenzaldoxim, welches seine Entstehung jedoch nur einer Nebenreaktion verdankt. Ein eigentümliches Verhalten zeigen Acetoxim und αBenzaldoxim, welche beim Verschmelzen mit p-Toluolsulfinsäure, wahrscheinlich unter Bildung eines nicht isolierbaren Zwischenprodukts Aceton, beziehentlich Benzaldehyd, p-toluolsulfonsaures Ammonium und p-Toluolsulfonamid liefern. In vollkommen verschiedener Weise jedoch reagieren Acetoxim und Benzaldoxim mit p-Toluolsulfinsäure

in Eisessig; in diesem Falle resultieren bei Anwendung des ersteren als Reaktionsprodukte Aceton und p-toluolsulfonsaures Ammonium, Benzaldoxim liefert dagegen ein eigentümliches Kondensationsprodukt, welches sich aber schon durch schwache Alkalien in Benzaldehyd, p-Toluolsulfonamid und p-Toluolsulfinsäure zerlegen lässt.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. E. von Meyer im organischen Laboratorium der Königlich Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt.

Es drängt mich meinen hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. von Meyer, auch an dieser Stelle für die grosse Liebenswürdigkeit, mit welcher er mir das bei obiger Arbeit benützte Ausgangsmaterial zur Verfügung stellte und für die mir jederzeit gebotene Anregung und Unterstützung meiner steten Dankbarkeit zu versichern.